

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030059970 A  
 (43)Date of publication of application: 12.07.2003

(21)Application number: 1020020000541

(71)Applicant:

MOLCUS

(22)Date of filing: 04.01.2002

(72)Inventor:

HWANG, SEOK HO

(51)Int. Cl.

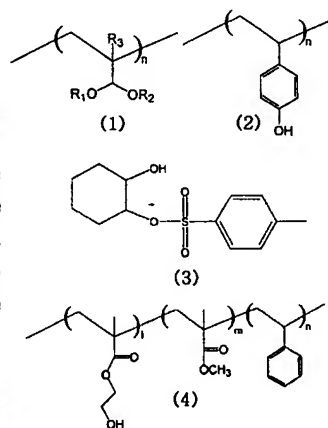
G03F 7/09

(54) ORGANIC ANTI-REFLECTIVE COATING MATERIAL COMPOSITION FOR PREVENTING RESIST PATTERN COLLAPSE AND FORMATION METHOD OF PATTERN USING THE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: An organic anti-reflective coating material composition, a method for forming pattern using the composition and a semiconductor device using the method are provided, wherein the composition is used as the undercoat of a photoresist for increasing the uniformity of pattern to prevent the resist pattern collapse and to reduce the standing wave effect remarkably.

CONSTITUTION: The organic anti-reflective coating material composition comprises a crosslinking agent; a photo absorbent; a thermal acid generator; a solvent; and a base. Preferably the base is triethanolamine, 1,3,3-trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]octane or a pyridine-based compound, and the content is 10-300 mol% based on the amount of the thermal acid generator. Preferably the crosslinking agent is represented by the formula 1 or 4, wherein R1 and R2 are a methyl group; R3 is H; l is 0.2-0.5; m is 0.05-0.3; and n is 0.2-0.75. Preferably the photo absorbent is represented by the formula 2; and the thermal acid generator is represented by the formula 3.



&amp;copy; KIPO 2003

## Legal Status

Date of final disposal of an application (20040924)

Date of registration (00000000)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. G03F 7/09	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2003-0059970 2003년07월12일
(21) 출원번호	10-2002-0000541	
(22) 출원일자	2002년01월04일	
(71) 출원인	주식회사 몰커스 대한민국 134-070 서울특별시 강동구 명일동 47-17 신동빌딩 303호	
(72) 발명자	황석호 대한민국 402-021 인천광역시 남구 용현1동 69-1번지 26동 4반	
(74) 대리인	김능균	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	패턴 무너짐 현상을 극복하기 위한 유기 난반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법	

#### 요약

본 발명은 반도체의 초미세 패턴 형성 공정에서, 패턴의 균일도를 증가시키기 위해 사용되는 포토레지스트의 하부막 측, 유기 난반사 방지막의 조성물에 관한 것으로, 일반적인 유기 난반사 방지막의 조성인, 가교제, 광흡수제, 그리고 열산발생제에 새롭게 염기를 도입하여 패턴의 단면 및 패턴 무너짐 현상을 극복할 수 있는 유기 난반사 방지막 조성물을 제공하는 바, 본 발명에 의한 유기 난반사 방지막 조성물은 고유한 목적인 정현파 효과(standing wave effect)를 현저히 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 유기 난반사 방지막 상층부의 감광제의 패턴 무너짐을 현저히 개선할 수가 있다.

#### 대표도

도 1

영세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1~도 4는 비교예 1~4에 따른 유기 난반사 방지막 조성물을 사용한 유기 난반사 방지막의 실제 120nm L/S 감광제 패턴의 단면을 나타낸 것이고,

도 5~도 8은 비교예 5~8에 따른 유기 난반사 방지막 조성물을 사용한 유기 난반사 방지막의 실제 120nm L/S 감광제 패턴의 단면을 나타낸 것이고,

도 9~도 12는 본 발명 실시예 1~4에 따른 유기 난반사 방지막 조성물을 사용한 유기 난반사 방지막의 실제 120nm L/S 감광제 패턴의 단면을 나타낸 것이고,

도 13~도 14는 본 발명 실시예 5 및 6에 따른 유기 난반사 방지막 조성물을 사용한 유기 난반사 방지막의 실제 120nm L/S 감광제 패턴의 단면을 나타낸 것이다.

도 15는 비교예 9에 따른 유기 난반사 방지막 조성물을 사용한 유기 난반사 방지막의 실제 120nm L/S 감광제 패턴의 단면을 나타낸 것이고,

도 16은 본 발명 실시예 7에 따른 유기 난반사 방지막 조성물을 사용한 유기 난반사 방지막의 실제 120nm L/S 감광제 패턴의 단면을 나타낸 것이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체의 초미세 패턴 형성 공정에서, 패턴의 균일도를 증가시키기 위해 사용되는 포토레지스트의 하부막 측, 유기 난반사 방지막 조성물에 관한 것으로서, 일반적인 유기 난반사 방지막의 조성인 가교제, 폴리비닐페놀 광흡수제, 그리고 열산발생제 등의 조성에 새롭게 염기를 도입함으로써 패턴의 단면이 수직이고 패턴 무너짐 현상을 극복할 수 있도록 한 유기 난반사 방지막 조성물과 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것이다.

초미세 패턴형성 공정에서는 포토레지스트 막의 하부막 층에 도달한 광이 하부막의 반사에 의해 감광제 패턴의 CD(Critical Dimension)의 변동이 불가피하게 일어난다. 따라서 이를 개선하기 위하여 노광 광원을 잘 흡수하여 반사를 줄이는 반사 방지막을 하부막과 감광제 사이에 적층하게 되는데, 이 물질을 일컬어 난반사 방지막이라 한다.

이와같은 난반사 방지막에는 무기계 난반사 방지막과 유기계 난반사 방지막이 사용되고 있다.

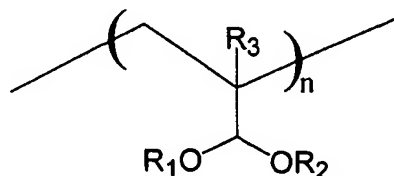
일반적인 유기계 난반사 방지막의 각 조성물질들에서 요구되는 성질은 첫째, 반사방지막 코팅 후 그 위에 포토레지스트를 코팅할 때 포토레지스트 용매에 의해 반사방지막이 용해되지 않아야 한다. 용해를 억제하기 위하여 반사방지막은 코팅후 베이킹(bake)시에 반드시 가교가 일어나도록 설계되어야 한다. 따라서 유기 난반사 방지막 조성물은 가교제를 포함한다.

둘째, 반사방지막은 난반사를 억제하기 위하여 노광 광원을 흡수하는 물질을 함유하고 있어야 한다. 이를 위해 광흡수제를 포함하는 것이 일반적이다.

셋째, 반사 방지막은 가교제를 가교시키기 위한 촉매를 필요로 하는데 이에 사용되는 것이 열산발생제이다.

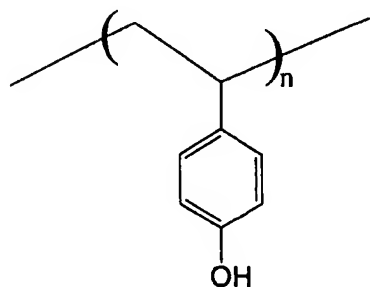
본 발명자에 의해 기 발표된 논문 Polymer 41(1000) 6691~6694에서는, 가교제로서 다음 화학식 1로 표시되는 것을 사용하였고, 광흡수제로는 다음 화학식 2로 표시되는 폴리비닐페놀을 사용하였다. 그리고, 열산발생제로는 2-하이드록시헥실 파라톨루에닐설포네이트(화학식 3)를 사용하였다.

#### 【화학식 1】

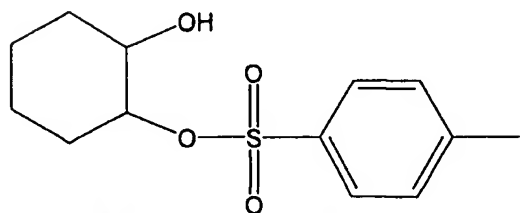


상기 식에서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 메틸기이며, R<sub>3</sub>는 수소원자이다.

#### 【화학식 2】



#### 【화학식 3】



이와같은 가교제, 광 흡수제 및 열산발생제를 포함하는 유기 난반사 방지막 조성물의 경우 상기한 바와 같은 고유한 난반사 방지막으로서의 목적, 즉 정현파 효과(standing wave effect) 감소 역할은 충분히 수행하였으나, 패턴 형성시 단면이 역 사다리꼴 모양으로 불량하여 미세패턴 형성용으로 사용하기에는 곤란한 점이 있었다. 이러한 역 사다리꼴 모양의 단면은 패턴이 무너지는 현상을 유발하기도 하므로 이를 개선할 수 있는 새로운 조성의 개발이 요청되었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자는 상기한 바와 같은 가교제, 광흡수제 및 열산발생제를 포함하는 통상의 난반사 방지막 조성물에 있어서 미세패턴 형성에 있어서 패턴이 무너지는 현상을 나타내는 문제점을 해결하기 위해 연구노력하던 중, 상기 조성에 염기를 더 첨가한 결과, 고유한 난반사 방지막의 역할을 유지하면서도 패턴이 무너지는 현상을 방지할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 반도체 제조공정 중 패터닝 공정에서, 주로 ArF(193nm) 광원을 이용한 초미세 패턴 형성을 수직으로 만들 수 있도록 하는 유기 난반사 방지막 조성물을 제공하는 데 있다.

또한, 본 발명은 상기와 같은 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 방법을 제공하는 데도 그 목적이 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물은 가교제, 광 흡수제, 열산발생제 및 용매를 포함하는 것으로서, 여기에 염기를 더 첨가한 것임을 그 특징으로 한다.

그리고, 이를 이용한 패턴 형성방법은 상기 유기난반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계; 베이킹 공정으로 가교시켜 유기 난반사 방지막을 형성하는 단계; 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고 노광한 후 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성시키는 단계; 및 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 유기 난반사 방지막을 식각하고, 피식각층을 식각하여 피식각층 패턴을 형성시키는 단계로 이루어지는 것을 그 특징으로 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 통상의 유기 난반사 방지막 조성물, 즉 가교제로 사용할 수 있는 중합체, 광 흡수제, 열산발생제 및 유기용매를 포함하는 조성물에 새로이 염기를 첨가해 줌으로써 역사다리꼴의 불량한 패턴을 수직으로 만들 수 있게 하는 조성물에 관한 것이다.

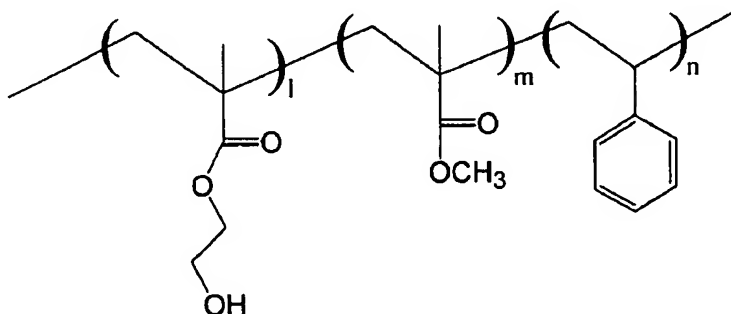
이때, 염기로는 pH 8~13 정도의 염기성을 갖는 것, 바람직하게는 pH 8~11 정도의 염기성을 갖는 것, 좀더 바람직하게는 pH 8~10 정도의 염기성을 갖는 것이면 가능한 바, 구체적인 화합물의 예로는 트리에탄올 아민, 1,3,3-트리메틸-6-아자비싸이클로[3,2,1]옥탄 또는 피리딘계 화합물 등을 들 수 있다.

염기의 첨가량은 열산발생제 함량에 대하여 10~300몰% 되도록 하는 것이 바람직한 바, 그 함량이 열산발생제에 대하여 10몰% 미만이면 패턴 무너짐을 방지하는 효과가 미미하고, 300몰%를 초과할 경우에는 감광제 패턴이 경사가 심한, 즉 사다리꼴 형태의 패턴이 얻어지는 문제가 있을 수 있다.

이와같은 염기의 첨가는 유기 난반사 방지막 조성중 감광제 하단부의 산을 중화 시키는 역할을 하여, 궁극적으로는 패턴 형성시 패턴을 수직으로 만들어주는 역할을 하는 것으로 보여진다.

한편, 본 발명의 유기 난반사 방지막 조성물에는 통상의 가교제로 작용하는 중합체, 광흡수제, 열산발생제 및 용매를 포함하는 바, 가교제로는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 다음 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용할 수도 있다.

#### 【화학식 4】



상기 식에서, i, m, n은 몰비이고 그 범위는 0.2~0.5 몰이고, m은 0.05~0.3의 정수이며, n은 0.2~0.75의 정수이다.

그리고, 광흡수제로는 상기 화학식 2로 표시되는 폴리비닐페놀 중합체를 사용하는 것이 바람직하며, 그 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 100중량부에 대하여 50~400중량부인 것이 바람직하다. 만일, 그 함량이 50중량부 미만이면 충분한 광흡수 역할을 수행하기가 어려워 유기 난반사 방지막으로 사용하기가 어렵고, 400중량부 초과면 충분히 경화 반응이 일어나지 않아서 유기 난반사 방지막 경화후 감광제 코팅시 감광제의 용매 및 현상액에 용해되어 패턴을 얻을수가 없다.

그리고, 유기 난반사 방지막을 가교시키기 위한 촉매로 사용되는 열산발생제로는 상기 화학식 3으로 표시되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

열산발생제의 함량은 가교제의 함량 100중량부에 대하여 10~200중량부인 것이 바람직한 바, 그 함량이 10중량부 미만이면 충분히 경화 반응이 일어나지 않아서 유기 난반사 방지막 경화후 감광제 코팅시 감광제의 용매 및 현상액에 용해되어 패턴을 얻을수가 없고, 200중량부 초과면 경화후 잔량의 산이 많아서 감광제의 패턴에 영향을 준다. (심한 역사다리꼴)

그리고, 용매로는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸 락테이트, 3-메톡시 메틸 프로피오네이트, 2-헵타논 등을 사용할 수 있으며, 그 함량은 가교제 100중량부에 대하여 1,000~10,000중량부인 것이 바람직하다.

상기와 같은 성분을 포함하는 조성물을 웨이퍼 상에 도포한 후 열공정을 수행하면 열산발생제로부터 산이 발생되고, 이렇게 발생된 산에 의해 상기 화학식 1 또는 4로 표시되는 화합물이 광흡수제인 화학식 2의 폴리비닐페놀과 가교결합하여 가교되어, 이후 감광제의 용매에 용해되지 않는 유기 난반사 방지막을 형성하게 된다.

구체적으로 유기 난반사 방지용 조성물을 이용하여 반도체 미세패턴을 형성하는 방법은,

(a) 상기의 유기 난반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계;

(b) 베이킹 공정으로 가교시켜 유기 난반사 방지막을 형성하는 단계;

(c) 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고 노광한 다음 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성시키는 단계로 이루어진다.

상기 (b)단계의 베이킹 공정은 150 내지 300℃의 온도에서 1 내지 5분간 수행되며, 또한, 상기 (c)단계의 i) 노광전 및 노광후; 또는 ii) 노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것이 바람직하다.

또한 상기 노광공정은 광원으로서는 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선(DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 등이 사용될 수가 있다.

본 발명의 난반사 방지막은 특히, 노광원으로 193nm ArF 광을 이용한 초미세 패턴 형성 공정에 적용할 때 하부막 층으로부터의 반사를 효과적으로 방지하여 정현파 효과(standing wave effect)를 현저히 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 사다리꼴 모양의 패턴을 수직으로 만들 수 있다.

또한, 본 발명에서는 상기 유기 난반사 방지막을 이용하여 패턴을 형성함으로써 제조된 반도체 소자를 제공함은 물론이다.

이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명하겠는 바, 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

#### 비교예 1 : 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.13g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 13g 에 용해시킨 후 0.2 $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이렇게 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 도포시킨 후 240℃에서 90초간 베이킹하여 가교시켰다. 가교된 유기 난반사 방지막 위에 Clariant사 AX1020P(상용제품) 감광제를 코팅한 후 120℃에서 90초간 베이킹하였다. 베이킹 후 ASML사의 ArF 노광장비를 이용하여 노광시킨 후 120℃에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 이 웨이퍼를 TMAH 2.38 중량% 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하였으며, 그 결과를 전자현미경으로 확인하였다. 그 결과는 도 1과 같은바, 도 1을 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다. 또한 역사다리꼴 모양으로 인하여 패턴이 무너지는 현상도 볼 수가 있다.

#### 비교예 2: 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.195g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 16.25g 에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고, 패턴형성 실험을 수행한 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2를 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다.

#### 비교예 3: 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 17.37g에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고, 패턴형성실험을 수행한 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3을 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다.

#### 비교예 4: 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.26g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 19.5g에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4를 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다. 또한 역사다리꼴 모양으로 인하여 패턴이 무너지는 현상도 볼 수가 있다.

상기 비교예 1 내지 4의 결과를 정리하면 다음 표 1과 같다.

[표 1]

실험	가교제 (화학식1)	광흡수제 (화학식2)	열산발생제 (화학식3)	용매	패턴 모양
비교예1	0.13g	0.13g	0.085g	13g	역 사다리꼴
비교예2	0.13g	0.195g	0.085g	16.25g	역 사다리꼴
비교예3	0.13g	0.2275g	0.085g	17.37g	역 사다리꼴
비교예4	0.13g	0.26g	0.085g	19.5g	역 사다리꼴

비교예 1~4에서 볼 수 있듯이 유기 난반사 방지막 제조시 가교제 및 광 흡수제의 조성에 관계없이 통상의 난반사 방지막 조성물을 사용한 경우 감광제는 역사다리꼴의 좋지 못한 패턴을 보여주고 있다.

#### 비교예 5: 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.0005g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 17.37g에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5를 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다.

비교예 6: 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.005g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 17.37g에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6을 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다.

비교예 7: 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.015g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 17.37g에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7을 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다.

비교예 8: 통상의 유기 난반사 방지용 조성물을 이용한 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.0315g을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 17.37g에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8을 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다.

상기 비교예 5~8을 정리하면 다음 표 2와 같다.

[표 2]

실험	가교제 (화학식1)	광 흡수제 (화학식2)	열산발생제 (화학식3)	용매	패턴 모양
비교예 5	0.13g	0.2275g	0.0005g	17.37g	역 사다리꼴
비교예 6	0.13g	0.2275g	0.005g	17.37g	역 사다리꼴
비교예 7	0.13g	0.2275g	0.015g	17.37g	역 사다리꼴
비교예 8	0.13g	0.2275g	0.035g	17.37g	역 사다리꼴

상기 비교예 5 내지 8의 결과로부터, 유기 난반사 방지막 제조시 가교제 및 광 흡수제가 일정한 조성을 가질 때 첨가하는 광산 발생제에 거의 무관하게 광광제는 역사다리꼴의 좋지 못한 패턴을 보여주고 있다.

실시예 1: 본 발명의 염기가 첨가된 유기 난반사 방지막 제조 및 패턴 형성 실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3의 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 17.37g, 염기 첨가제로 트리에탄올 아민 0.00637g을 넣어 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성 실험을 수행하여 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9를 보면 패턴의 프로파일이 비교예 1 내지 8의 결과와는 달리 수직임을 볼 수 있었다.

실시예 2: 본 발명의 염기가 첨가된 유기 난반사 방지막 제조 및 패턴 형성 실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 18.37g, 염기 첨가제로 트리에탄올 아민 0.01274g을 넣어 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10을 보면 패턴의 프로파일이 상기 비교예 1 내지 8과는 달리 수직임을 볼 수 있었다.

실시예 3: 본 발명의 염기가 첨가된 유기 난반사 방지막 제조 및 패턴 형성 실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.155g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡

수제 0.2715g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 20.77g, 염기 첨가제로 트리에탄올 아민 0.04332g을 넣어 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11을 보면 패턴의 프로파일이 상기 비교예 1 내지 8과는 달리 수직임을 볼 수 있었다.

실시예 4: 본 발명의 염기가 첨가된 유기 난반사 방지막 제조 및 패턴 형성 실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 23.37g, 염기 첨가제로 트리에탄올아민 0.07664g을 넣어 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성 실험을 수행한 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12를 보면 패턴의 프로파일이 상기 비교예 1 내지 8과는 달리 수직임을 볼 수 있었다.

상기 실시예 1 내지 4를 정리하면 다음 표 3과 같다.

[표 3]

실험	가교제 (화학식1)	광흡수제 (화학식2)	열산발생제 (화학식3)	용매	아민	패턴 모양
실시예 1	0.13g	0.2275g	0.085g	17.37g	0.00637g	수직
실시예 2	0.13g	0.2275g	0.085g	18.37g	0.01274g	수직
실시예 3	0.13g	0.2275g	0.085g	20.77g	0.04332g	수직
실시예 4	0.13g	0.2275g	0.085g	23.37g	0.07644g	수직

본 발명에 따라 염기 첨가제가 유기난반사 방지막 조성물에 첨가된 실시예 1 내지 4의 결과를 보면 원래 역사다리꼴 모양의 패턴 모양을 수직으로 개선시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

실시예 5 본 발명의 염기가 첨가된 유기 난반사 방지막 제조 및 패턴 형성 실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 23.37g, 염기 첨가제로 피리딘(pyridine) 0.04063g을 넣어 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 13에 나타내었다. 도 13을 보면 패턴의 프로파일이 상기 비교예 1 내지 8과는 달리 수직임을 볼 수 있었다.

실시예 6: 본 발명의 염기가 첨가된 유기 난반사 방지막 제조 및 패턴 형성 실험

상기 화학식 1로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 23.37g, 염기 첨가제로 1,3,3-트리메틸-6-아자비사이크로[3,2,1]옥탄(1,3,3-trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]octane) 0.07874g을 넣어 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 14에 나타내었다. 도 14를 보면 패턴의 프로파일이 상기 비교예 1 내지 8과는 달리 수직임을 볼 수 있었다.

비교예 9: 가교제로 화학식 4의 화합물을 사용한 통상의 유기 난반사 방지막의 제조 및 패턴형성 실험

상기 화학식 4로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.13g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 13g에 용해시킨 후 0.2  $\mu$ m의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이렇게 제조된 유기 난반사 방지막 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 도포시킨 후 240℃에서 90초간 베이킹하여 가교시켰다. 가교된 유기 난반사 방지막 위에 Clariant사 AX1020P(상용제품) 감광제를 코팅한 후 120℃에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹후 ASML사의 ArF 노광장비를 이용하여 노광시킨 후 120℃에서 90초간 다시 베이킹 하였다. 이 웨이퍼를 TMAH 2.38 중량% 현상액을 이용하여 현상하여 도 15의 패턴을 얻을 수 있었다.

도 15를 보면 패턴의 프로파일이 역사다리꼴 모양임을 확인할 수가 있다.

여기서, 화학식 4로 표시되는 폴리(2-하이드록시에틸메타아크릴레이트 / 메틸 메타아크릴레이트 / 스티렌)의 합성은 다음과 같은 방법으로 수행하였다:

모노머들로 2-하이드록시에틸 메타 아크릴레이트 5g, 메틸 메타 아크릴레이트 3g, 스티렌 10g과 개시제로 2,2'-아조비스이소부티로아크릴레이트(AIBN) 0.4g을 프로필렌글리콜릴 메틸 에테르 아세테이트 용매 200g 에 용해시킨후 70℃에서 12시간 반응시킨다. 반응 완료후 로터리 증류기로 합성된 고분자 용액에서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매를 약 160g 정도 제거한후 에틸 에테르 용매에서 침전을 잡아 진공 건조하여 화학식 4의 폴리(2-하이드록시에틸 메타 아크릴레이트 / 메틸 메타 아크릴레이트 / 스티렌)을 얻었다. 분자량은 15,000, 수율 65%.

실시에 7: 가교제로 화학식 4의 화합물을 사용한 본 발명의 유기 난반사 방지막 제조 및 패턴형성 실험

상기 화학식 4로 표시되는 가교제 0.13g, 상기 화학식 2로 표시되는 광 흡수제 0.2275g, 상기 화학식 3으로 표시되는 열산발생제 0.085g, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 용매 23.37g, 염기 첨가제로 트리에탄올아민 0.07664g을 넣어 용해시킨 후 0.2  $\mu\text{m}$ 의 미세필터를 통과시켜 유기 난반사 방지막 조성물을 제조하였다.

이후 상기 비교예 9와 동일한 방법으로 유기 난반사 방지막을 제조하고 패턴형성실험을 수행하여 그 결과를 도 16에 나타내었다. 도 16을 보면 패턴의 프로파일이 상기 비교예 9의 결과와는 달리 수직임을 볼 수 있었다.

#### 발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 통상의 유기 난반사 방지막 조성에 염기를 첨가한 경우 기존의 조성으로는 원래 역사다리꼴 모양의 패턴밖에는 얻지 못하던 것이 수직의 패턴이 가능하게 되었으며, 결과적으로 역사다리꼴 패턴의 경우에서 발생하는 문제인 감광제 패턴이 쓰러지던 현상도 개선할 수가 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

가교제, 광흡수제, 열산발생제 및 용매를 포함하여 반도체의 초미세 패턴형성 공정에서 패턴의 균일도를 증가시키기 위해 포토레지스트의 하부막으로 사용되는 유기 난반사 방지막의 조성물에 있어서,

상기 조성에 염기를 더 첨가한 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 염기는 1N 농도시 pH 7.2~13.8의 염기성을 갖는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

##### 청구항 3.

제 1 항에 있어서, 염기는 1N 농도시 pH 8~12의 염기성을 갖는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

##### 청구항 4.

제 1 항에 있어서, 염기는 1N 농도시 pH 8~11의 염기성을 갖는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

##### 청구항 5.

제 1 항에 있어서, 염기는 트리에탄올 아민, 1,3,3-트리메틸-6-아지비싸이클로[3,2,1]옥탄 및 피리딘계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

##### 청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 염기는 열산발생제에 대하여 10~300몰%로 첨가되는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

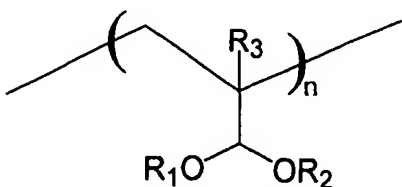
##### 청구항 7.

제 1 항에 있어서, 가교제는 아세탈계 중합체인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

##### 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 가교제는 다음 화학식 1 또는 4로 표시되는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

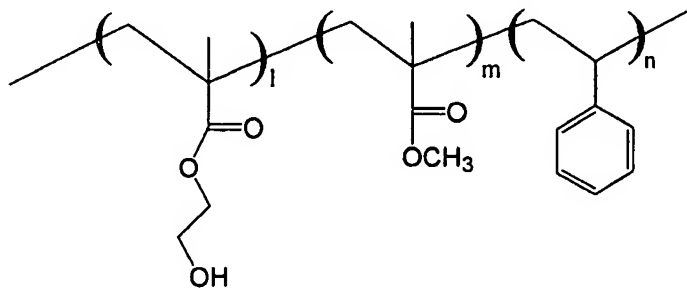
##### 화학식 1



상기 식에서, R<sub>1</sub> 과 R<sub>2</sub>는 메틸기이고, R<sub>3</sub>는 수소원자이다.

##### 화학식 4



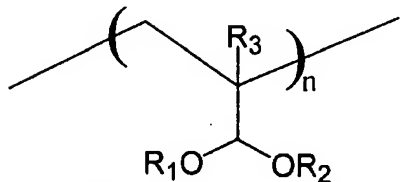


상기 식에서,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ 은 몰비이고 그 범위는 0.2~0.5 몰이고,  $m$ 은 0.05~0.3의 정수이며,  $n$ 은 0.2~0.75의 정수이다.

청구항 9.

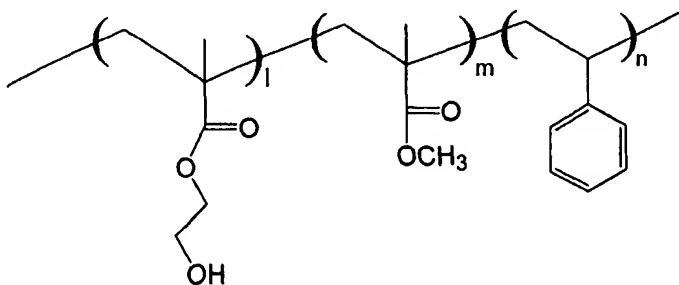
제 7 항에 있어서, 가교제는 다음 화학식 1 또는 4로 표시되는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

화학식 1



상기 식에서,  $R_1$  과  $R_2$  는 메틸기이고,  $R_3$  는 수소원자이다.

화학식 4



상기 식에서,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ 은 몰비이고 그 범위는 0.2~0.5 몰이고,  $m$ 은 0.05~0.3의 정수이며,  $n$ 은 0.2~0.75의 정수이다.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 광흡수제는 페놀계 화합물인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

청구항 11.

제 7 항에 있어서, 광흡수제는 페놀계 화합물인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

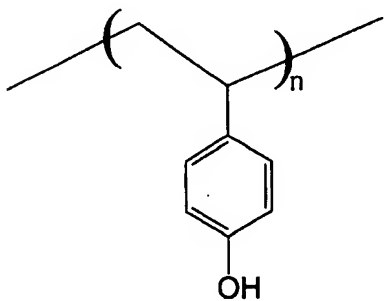
청구항 12.

제 8 항에 있어서, 광흡수제는 페놀계 화합물인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 광흡수제는 다음 화학식 2로 표시되는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

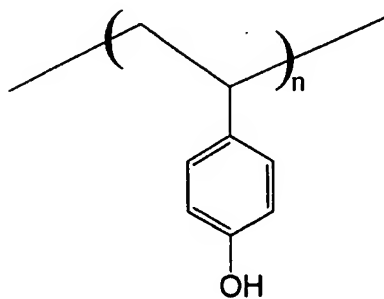
화학식 2



청구항 14.

제 10 항에 있어서, 광흡수제는 다음 화학식 2로 표시되는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

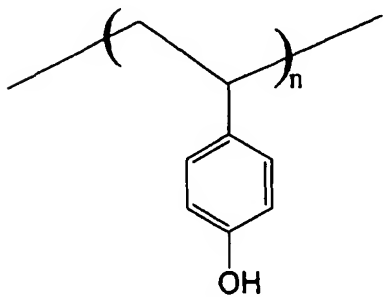
화학식 2



청구항 15.

제 11 항에 있어서, 광흡수제는 다음 화학식 2로 표시되는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

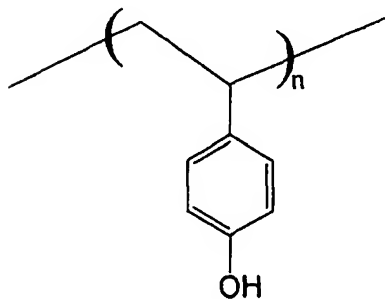
화학식 2



청구항 16.

제 12 항에 있어서, 광흡수제는 다음 화학식 2로 표시되는 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

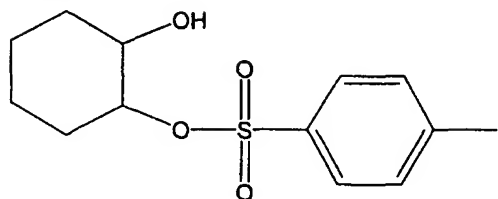
화학식 2



**청구항 17.**

제 1 항에 있어서, 열산발생제는 다음 화학식 3으로 표시되는 2-하이드록시 헥실 파라톨루에닐설포네이트인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

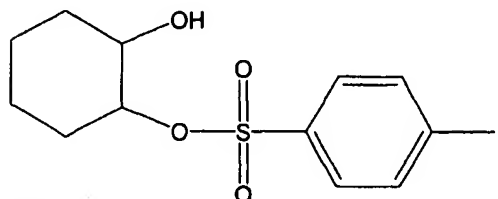
**화학식 3**



**청구항 18.**

제 14 항에 있어서, 열산발생제는 다음 화학식 3으로 표시되는 2-하이드록시 헥실 파라톨루에닐설포네이트인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

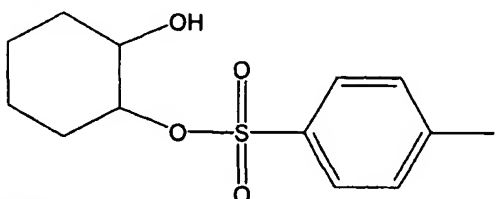
**화학식 3**



**청구항 19.**

제 15 항에 있어서, 열산발생제는 다음 화학식 3으로 표시되는 2-하이드록시 헥실 파라톨루에닐설포네이트인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

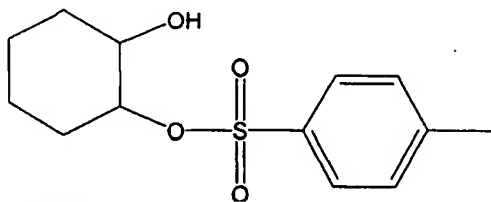
**화학식 3**



**청구항 20.**

제 16 항에 있어서, 열산발생제는 다음 화학식 3으로 표시되는 2-하이드록시 헥실 파라톨루에닐설포네이트인 것임을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 조성물.

**화학식 3**

**청구항 21.**

(a) 제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한항의 유기 난반사 방지막 조성물을 피식각층 상부에 도포하는 단계;

(b) 베이킹 공정으로 가교시켜 유기 난반사 방지막을 형성하는 단계;

(c) 상기 유기 난반사 방지막 상부에 포토레지스트를 도포하고 노광한 다음 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성시키는 단계; 및

(d) 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 유기 난반사 방지막을 식각하고, 피식각층을 식각하여 피식각층 패턴을 형성시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

**청구항 22.**

제 21항에 있어서,

상기 (b)단계의 베이킹 공정은 150 내지 300℃의 온도에서 1 내지 5분간 수행되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

**청구항 23.**

제 21항에 있어서,

상기 (c)단계의 노광전과 노광후 모두 또는 노광전이나 노광 후 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴형성방법.

**청구항 24.**

제 23 항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

**청구항 25.**

제 21항에 있어서,

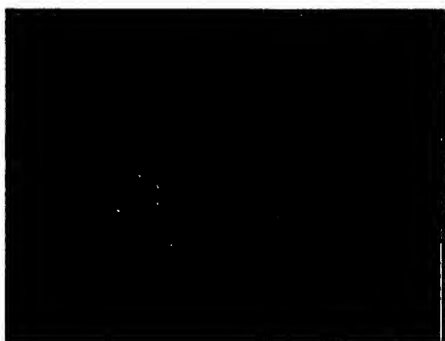
상기 노광공정은 광원으로서는 ArF, KrF 및 EUV를 포함하는 원자외선 (DUV; Deep Ultra Violet), E-빔, X-선 및 이온빔 중에서 선택하여 수행되는 것을 특징으로 하는 유기 난반사 방지막 패턴 형성방법.

**청구항 26.**

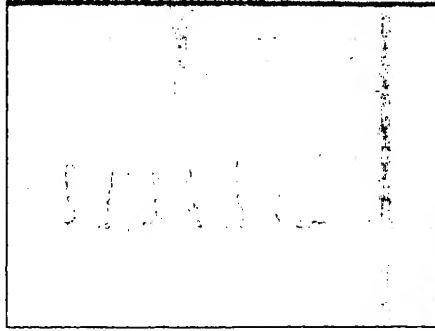
제 21항의 방법에 의하여 제조된 반도체 소자.

도면

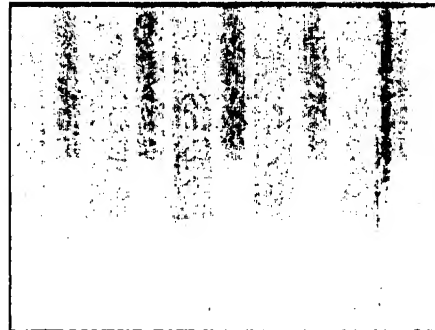
도면 1



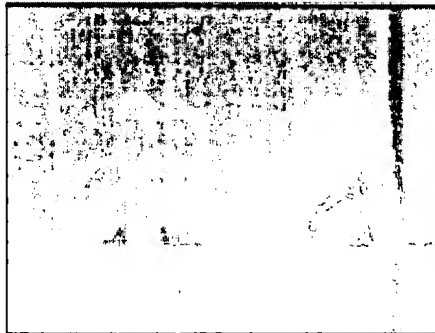
도면 2



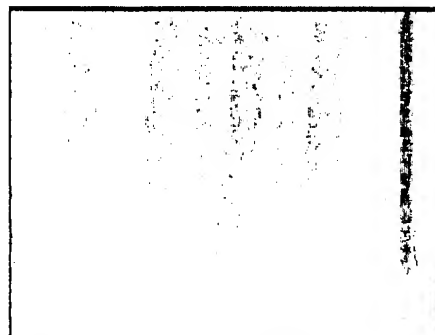
도면 3



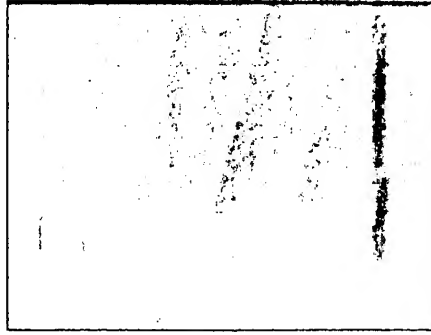
도면 4



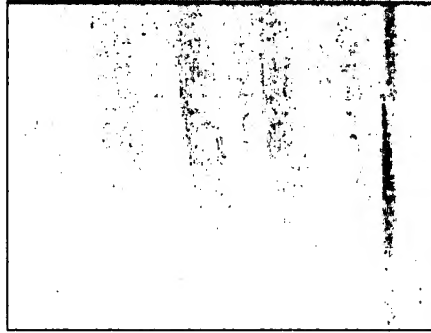
도면 5



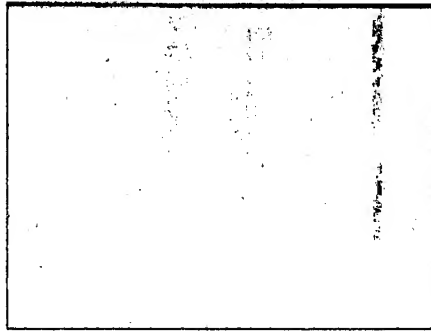
도면 6



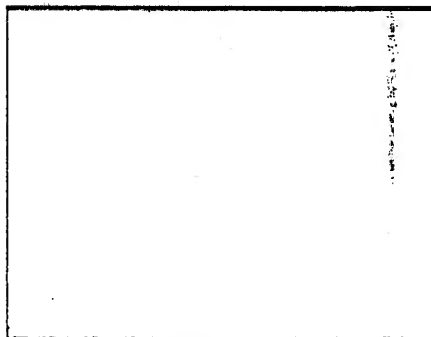
도면 7



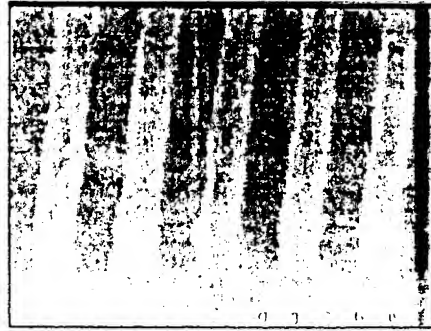
도면 8



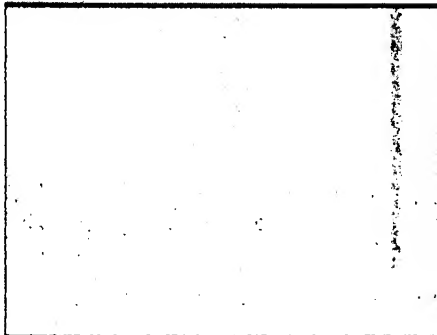
도면 9



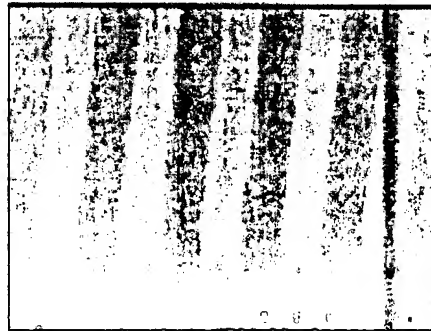
도면 10



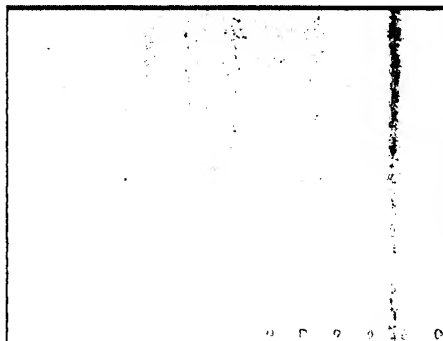
도면 11



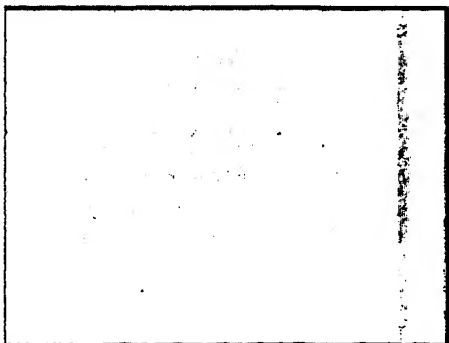
도면 12



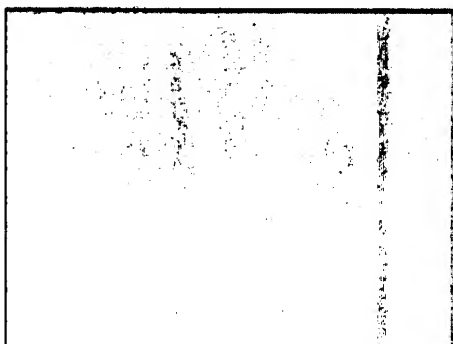
도면 13



도면 14



도면 15



도면 16

